



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 16 359 A 1

51 Int. Cl.⁵
C 25 B 9/00
C 25 B 11/08
H 01 M 6/12

21 Aktenzeichen: P 41 16 359.1
22 Anmeldetag: 18. 5. 91
43 Offenlegungstag: 19. 11. 92

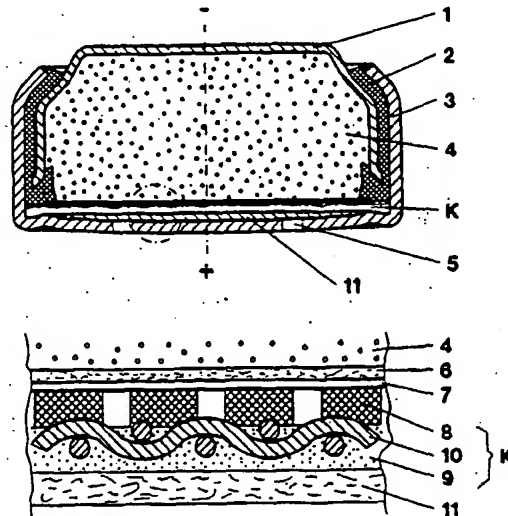
DE 41 16 359 A 1

71 Anmelder:
Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

72 Erfinder:
Costenoble, Ullrich, Dipl.-Ing. (FH), 7095 Rainau, DE

54 Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle

57 Bei der Herstellung einer Gasentwicklungszelle mit negativer Zinkelektrode (4) und einer Wasserstoffabscheidungskathode (K) wird ein durch Naßmischen von Raneynickel mit einem physikalisch abbindenden Klebstoff erhaltenes Katalysatormaterial (8) auf den zwischenliegenden Separator (6, 7) unter Aussparung von Freiflächen aufgebracht und der Separator über dem lückenhaften Auftrag (8) mit dem Trägerteil (9, 10) der Kathode (K) verklebt. Die Lücken verhindern ein Vollsaugen der Katalysatorschicht mit Elektrolyt und gewährleisten einen ungehinderten Gasdurchtritt nach draußen. Mit dem Naßmischen in wässriger Dispersion ist im Gegensatz zu den sonst üblichen Trockenmischverfahren zur Katalysatoraufbereitung keine schädliche Staubeentwicklung und Gefahr der Selbstentzündung verbunden.



DE 41 16 359 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle mit einer negativen Elektrode aus einem unedlen Metall, einer von einem porösen Kunststoffträger gestützten positiven Elektrode, die eine zur kathodischen Abscheidung von Wasserstoff mit katalytisch aktiven Schwermetallen versehene Gasdiffusionselektrode ist, sowie mit einem zwischenliegenden Separator.

Gaserzeugende Zellen der im vorstehenden Gattungsbegriff genannten Art werden in der Praxis zum Transport von Flüssigkeiten benutzt, beispielsweise zur Versorgung von Schmierlagern mit dem notwendigen Lagerfett, wobei eine derartige Zelle zur Bedrückung von Kolben dient, mit deren Hilfe das fluide Medium selbsttätig bewegt werden soll.

Gaserzeugende Zellen "leben" von der Korrosion eines unedlen Metalls in einem sauren oder alkalischen Elektrolyten, bei der Wasserstoffgas freigesetzt wird. Aufbau und Arbeitsweise werden u. a. in den DE-OSn 35 32 335, 36 43 352 und 37 10 168 beschrieben. Sie enthalten vorzugsweise Zink in Form von Zinkpulver oder Zinkgel als negative Elektrode. Da die Wasserstoffentwicklung am Zink jedoch stark gehemmt ist, wird diese zu einer Gasentwicklungselektrode hin verlagert, welche durch das Vorhandensein katalytisch wirksamer Metalle, insbesondere solchen mit geringer Wasserstoffüberspannung, die Freisetzung von Wasserstoff unter Korrosion des Zinks sehr stark fördern, sobald die Zinkelektrode mit dieser Gasentwicklungselektrode über einen äußeren Widerstand kurzgeschlossen wird. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elements, welche die Wasserstoffentwicklung treibt, ist durch den Potentialunterschied zwischen der Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode, welche die positive Elektrode ist, gegeben. Sie beträgt etwa 0,5 Volt.

In Abwandlung seiner eigentlichen Funktion kann ein Zink/Luft-Element in der bekannten Knopfzellenausführung die Aufgabe der Wasserstoffentwicklungszelle leisten, indem die Luftkathode, konventionell aus PTFE-gebundener Aktivkohle bestehend, durch eine Gasdiffusionselektrode aus PTFE-gebundenem Raney-Nickelpulver ersetzt wird. Solche Gasdiffusionselektroden werden z. B. nach einem Verfahren gemäß DE-OS 33 42 969 in Bandform aus einer Trockenmischung von PTFE und Raneynickelpulver durch Auswalzen zu einer Folie und anschließendes Einpressen in ein Metallgewebe oder Streckmetallband hergestellt.

Bei diesem Verfahren stehen dem an sich vorteilhaften Verfahrensschritt des Trockenmischens zwei Nachteile gegenüber: nämlich die Gefährdung des Arbeitspersonals durch atembare Nickelstäube, die als krebserzeugend ausgewiesen sind, sowie die notwendige konservierende Vorbehandlung des Raneynickels gegen Luftoxidation. Die Staubentwicklung ist vor allem durch den Einsatz hochtourig laufender Schneidköpfe mit scharfen Messern während des Mischprozesses bedingt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für eine gasentwickelnde Zelle nach dem eingangs formulierten Gattungsbegriff anzugeben, durch welches zum einen die erwähnten Nachteile vermieden werden und welches zum anderen eine Gasdiffusionselektrode mit einwandfreier Gasentwicklungsfunktion zum Ergebnis hat.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, wie es im Patentanspruch 1 definiert ist. Danach hat es sich als günstig erwiesen, das Katalysa-

tormetall nicht mit PTFE im Trockenzustand zu mischen, sondern durch Feuchtmischen mit einem Klebstoff zu binden und mittels der erhaltenen Katalysator/Klebstoff-Mischung den Separator mit dem Trägerteil der positiven Elektrode zu verkleben.

Die neue Gasdiffusionselektrode unterscheidet sich damit von der einschichtigen porösen Gaselektrode gemäß DE-OS 33 42 969, bei der das Raneynickelpulver in die Teflonfolie integriert ist, durch das Vorhandensein einer gesonderten Katalysatorschicht auf einem katalysatorfreien, gegebenenfalls mit Ruß, Aktivkohle oder Graphit durchsetzten Kunststoffträger. Erfindungswesentlich ist ferner, daß die Katalysatorschicht keine geschlossene Deckschicht auf dem Träger bildet, sondern daß beim Auftragen der Katalysator/Klebstoff-Mischung definierte freie Stellen auf der behandelten Oberfläche ausgespart werden, dergestalt, daß eine lückenhafte Beschichtung mit einem streifenförmig, punktförmig oder gitterähnlich gerasterten Muster entsteht. Besonders vorteilhaft ist ein streifenförmiger Auftrag, den man mittels einer feinstrilligen Walze erreicht. Als Katalysator dient ein hochaktives, gepulvertes Metall aus der Gruppe 1b oder 8b des Periodensystems. Sehr günstig für den vorgesehenen Zweck sind die entsprechenden Raneymetalle, insbesondere Raneynickelpulver.

Als Klebstoff kommen erfindungsgemäß solche aus der Gruppe der physikalisch abbindenden Klebstoffe infrage, die im Gegensatz zu den chemisch abbindenden Klebstoffen keine Reaktionsprodukte in der Klebeschicht hinterlassen. Besonders vorteilhaft sind wasserlösliche Klebstoffe wie Dextrin, Polyvinylalkohol, Celluloseether, die zu den leimartigen Klebstoffen zählen, oder zumindest in Form wäßriger Dispersionen anwendbare Klebstoffe wie Polyvinylacetat oder Polyacrylate.

Die wäßrige Applikationsform des Klebstoffes kommt dem Umstand entgegen, daß das Raneymetall, namentlich Raneynickel, vom Hersteller als pyrophorer Schlamm unter Wasser angeliefert wird, so daß das Naßmischen vom Katalysator und Klebstoff gemäß der Erfindung problemlos vorgenommen werden kann. Krebsgefährdung durch trockenen Staub sowie Brandgefahr entfallen.

In einer günstigen Zusammensetzung besteht der Katalysator für eine Gasdiffusionselektrode gemäß der Erfindung mit guter H₂-Entwicklung und gutem Haftvermögen auf dem Trägerband aus folgenden Feststoffanteilen, wobei die Anwesenheit eines Verdickungsmittels, z. B. ein Carboxyvinylpolymer oder ein Cellulosederivat, zur Stabilisierung der Ansätze günstig ist: 50 bis 98%, vorzugsweise 85 bis 93% Raneymetallpulver; 3 bis 15%, vorzugsweise 6 bis 12% Klebstoff; 0,05 bis 2%, vorzugsweise 0,1 bis 1% Verdicker.

Dem entsprechen die beiden nachstehenden Rezepturen als Beispiele für Mischungsansätze.

1. 100 g Raneynickel;
30 g Polyvinylalkohol, 20%ige wäßrige Lösung;
0,15 g Verdicker
2. 100 g Raneynickel;
10 g Polyvinylacetat, 55%ige wäßrige Dispersion;
0,18 g Verdicker

Die Mischungen werden zweckmäßig auf dem heißen Wasserbad, gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur verrührt.

Der erfindungsgemäße Klebstoffzusatz bewirkt, daß

derartige Ansätze beim Eintrocknen nicht zur Selbstentzündung neigen.

Anhand von Figuren wird das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren nachvollzogen und die Leistung der Gasentwicklungselektrode verdeutlicht.

Fig. 1 zeigt eine Wasserstoffentwicklungszelle mit poröser Gaselektrode gemäß Erfindung.

Fig. 2 zeigt Entladekurven von Wasserstoffentwicklungszellen neuer und alter Bauart.

Nach Fig. 1 wird in den Deckel 1 eines für Luft-/Zink-Zellen üblichen Knopfzellegehäuses, dem noch die Dichtung 2 und der Becher 3 mit Öffnungen 5 zugeordnet sind, eine Zinkpaste 4 eingefüllt, die im Hinblick auf die spätere H_2 -Gasbildung optimiert ist.

Die Wasserstoffabscheidungskathode K ist zusammen mit den Separatorlagen 6, 7 zur Verdeutlichung ihres Aufbaus in einer Teilvergrößerung wiedergegeben.

Zur Herstellung dieses Ensembles werden die Separatoren aus Bandmaterial, wobei 6 beispielsweise eine Vlieslage und 7 eine Lage aus Celluloseacetat oder mikroporösem Polypropylen bezeichnet, vorverklebt. Anschließend wird auf die Celluloseacetat-Seite die Katalysator/Klebstoff-Mischung 8 feinrillig aufgebracht, wobei die Streifenbreite, der Streifenabstand und die Streifenhöhe jeweils etwa 0,5 mm betragen. Danach werden die Separatoren 6, 7 über den streifenförmigen Auftrag 8 mit einem porösen PTFE-Band, welches das Trägereil der Kathode K bildet verklebt.

Dem PTFE-Band liegt eine ca. 0,4 mm dicke poröse PTFE-Folie 9 zugrunde, die in ein Nickeldrahtnetz mit einer Maschenweite von 0,71 mm und einer Drahtdicke von 0,20 mm eingewalzt wurde. Durch Nachverdichten in einem Kalander erlangt das Trägerband eine Enddicke von 0,27 mm. Durch den beim Verkleben angewendeten Walzendruck wird die Höhe der Katalysatorstreifen auf ca. 0,3 mm reduziert.

Die maßgerecht aus dem fertigen Band ausgestanzte Separator/Kathoden-Kombination wird schließlich mit einem Gasverteilungsvlies 11 in den Becher 3 mit Öffnungen 5 eingelegt.

Die als Walzband erhaltene poröse Folie 9 kann anstelle von PTFE auch aus einem pulverförmigen hydrophoben Polyolefin gebildet sein. Es sind ferner Verschnitte der reinen Kunststoffe mit bis zu 60% Ruß, Aktivkohle oder Graphit möglich, ohne die Hydrophobizität des Trägers einzuschränken. Dies ist nämlich wichtig, damit das Gas durch die poröse Trägerkathode nach außen leicht entweichen kann.

Die streifenförmige Katalysatorauftragung mit Hilfe des Klebstoffes ist dafür eine weitere unabdingbare Voraussetzung, weil sich gezeigt hat, daß im Falle einer geschlossenen Katalysatorschicht sich diese in der Zelle mit KOH-Elektrolyt vollsaugt und dem sich bildenden Gas den Durchtritt zur porösen Trägerkathode versperrt.

Das Gas reichert sich dann blasenförmig zwischen Separator und Kathode an. Der Separator wird dadurch aufgewölbt und drückt auf die Zinkpaste im Anodenraum. Die Folgen sind dann ein starker Elektrolytaustritt bereits nach der halben Laufzeit und aufgetriebene Knopfzellen.

Die erfindungsgemäße streifenförmige Auftragung der Katalysator/Klebstoffmischung auf die zu verklebende Separatorseite verhindert dieses Fehlverhalten, weil in den nicht beschichteten Bahnen die Elektrolytbetätigung gehemmt ist und das Gas hier leicht entweichen kann.

Mit Knopfzellen der Baugröße $\varnothing = 11,6$ mm, $h = 5,4$ mm wurden Tests durchgeführt, die zeigten, daß eine sehr gute, kontinuierliche H_2 -Gasentwicklung im Einklang mit dem Faraday'schen Gesetz möglich ist.

Dabei verhielten sich die erfindungsgemäßen Zellen gegenüber Vergleichszellen, welche mit Gasdiffusionselektroden herkömmlicher Bauart ausgestattet waren, mindestens ebenbürtig. Jedoch müssen bei letzteren für die gleiche Gasentwicklungsleistung die erwähnten Nachteile des Trockenmischens bei der Katalysatorherstellung (krebserzeugende Stäube) und der Entzündlichkeit der Trockensubstanz in Kauf genommen werden.

In Fig. 2 ist der Verlauf der Zellenspannung $U(V)$, jeweils von vielen Einzelzellen gemittelt, über einer ca. 130 h dauernden Gasungszeit t aufgetragen. Kurve 1 repräsentiert die erfindungsgemäßen Zellen mit einem Stromäquivalent von 331 mAh, Kurve 2 repräsentiert die Vergleichszellen mit einem Stromäquivalent von 328 mAh. Die Zellen wurden über einen Widerstand von 100 Ω kontinuierlich entladen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle mit einer negativen Elektrode aus einem unedlen Metall, einer positiven Elektrode, die eine mit einem katalytisch aktiven Schwermetall versehene Wasserstoffabscheidungskathode ist, sowie mit einem zwischenliegenden Separator, dadurch gekennzeichnet, daß ein gepulvertes Metall der Gruppe 1b oder 8b des Periodensystems in Gegenwart von Wasser mit einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Klebstoff aus der Gruppe der physikalisch abbindenden Klebstoffe verrührt wird, daß die Katalysator/Klebstoff-Mischung (8) mit definierten Aussparungen auf den Separator aufgetragen wird und der Separator (7) über den lückenhaften Auftrag mit dem Trägereil (9, 10) der Wasserstoffabscheidungskathode (K) verklebt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aktive Metall ein Raneymetall, vorzugsweise Raneynickel, ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Klebstoff Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Stabilisierung des Mischungsansatzes der Katalysator/Klebstoff-Mischung ein Verdickungsmittel, vorzugsweise ein Carboxyvinylpolymer oder ein Cellulosederivat, zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vom Feststoffgehalt der Katalysator/Klebstoff-Mischung 50 bis 98%, vorzugsweise 25 bis 93%, auf das Raneymetall entfallen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator/Klebstoff-Mischung rasterartig, vorzugsweise streifig, punktwise oder gitterförmig, aufgetragen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägereil der Wasserstoffabscheidungskathode durch Einwalzen einer porösen Kunststoff-Folie in ein Metallnetz gebildet ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß die Kunststoff-Folie ein Walzband aus PTFE-Abstand oder einem Polyolefinpulver ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kunststoffpulver Ruß, Aktivkohle oder Graphit beigemischt ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

Fig.1

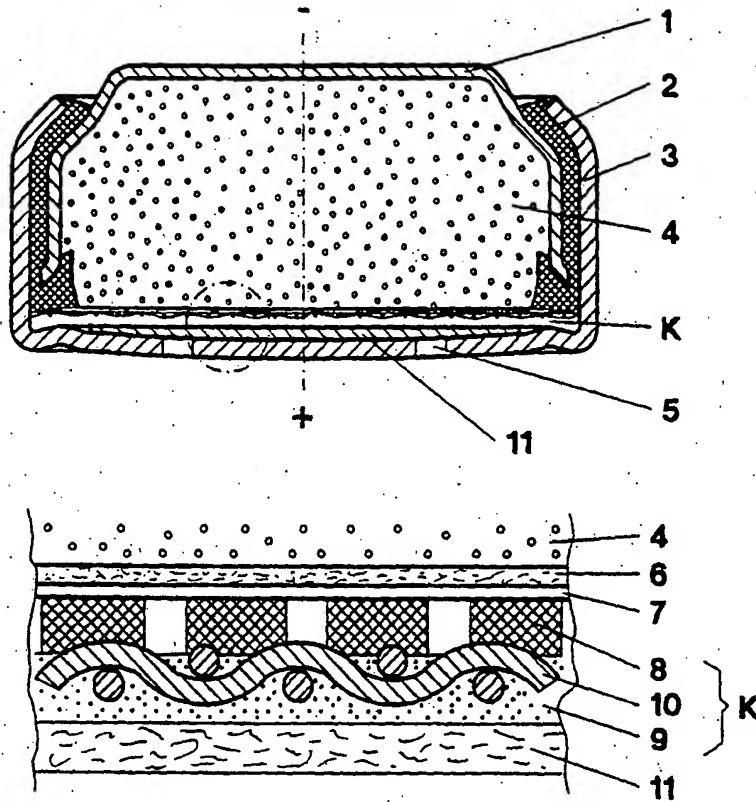


Fig.2

